

Inventor: Yuichi OSHIMA
Filing Date: February 18, 2004
Title: NITRIDE SEMICONDUCTOR
SUBSTRATE AND ITS PRODUCTION
METHOD

Q 79976

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 1 1 月 1 4 日

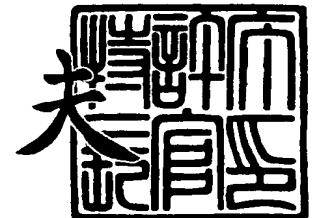
出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 3 8 5 3 9 7
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 8 5 3 9 7]

出 願 人
Applicant(s): 日 立 電 線 株 式 会 社

2 0 0 4 年 2 月 1 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 0 8 7 0 6

【書類名】 特許願
【整理番号】 HC150724
【提出日】 平成15年11月14日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C30B 29/38
H01L 21/20
H01L 33/00

【発明者】
【住所又は居所】 東京都千代田区大手町一丁目 6 番 1 号 日立電線株式会社内
【氏名】 大島 祐一

【特許出願人】
【識別番号】 000005120
【氏名又は名称】 日立電線株式会社

【代理人】
【識別番号】 100080012
【弁理士】
【氏名又は名称】 高石 橘馬
【電話番号】 03(5228)6355

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 009324
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0101028

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

直径が10 mm以上の窒化物半導体基板であって、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$) により表される基本組成を有する窒化物半導体層からなる単層構造か、前記窒化物半導体層を含む複層構造を有し、前記窒化物半導体層の質量密度が、下記一般式(1)：

【数 1】

$$\rho(x) = \frac{4(M_x + M_N)}{\sqrt{3}a_x^2 c_x N_a} \dots (1)$$

($a_x = a_{\text{GaN}} + (a_{\text{AlN}} - a_{\text{GaN}})x$ であり (a_{GaN} はGaNのa軸長を表し、 a_{AlN} はAlNのa軸長を表す。)、 $c_x = c_{\text{GaN}} + (c_{\text{AlN}} - c_{\text{GaN}})x$ であり (c_{GaN} はGaNのc軸長を表し、 c_{AlN} はAlNのc軸長を表す。)、 $M_x = M_{\text{Ga}} + (M_{\text{Al}} - M_{\text{Ga}})x$ であり (M_{Ga} はGaの原子量を表し、 M_{Al} はAlの原子量を表す。)、 M_N は窒素の原子量を表し、 N_a はアボガドロ数を表す。)により表される質量密度の理論値 $\rho(x)$ の98%以上であることを特徴とする窒化物半導体基板。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の窒化物半導体基板において、前記窒化物半導体層からなる自立した基板であることを特徴とする窒化物半導体基板。

【請求項 3】

請求項 2 に記載の窒化物半導体基板において、前記窒化物半導体層の厚さが200 μm 以上であることを特徴とする窒化物半導体基板。

【請求項 4】

請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の窒化物半導体基板において、前記質量密度の分布が面内で $\pm 0.1\%$ 以内であることを特徴とする窒化物半導体基板。

【請求項 5】

請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の窒化物半導体基板において、前記質量密度の分布が厚さ方向で $\pm 0.2\%$ 以内であることを特徴とする窒化物半導体基板。

【請求項 6】

請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の窒化物半導体基板において、前記窒化物半導体層が単結晶であることを特徴とする窒化物半導体基板。

【請求項 7】

請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の窒化物半導体基板において、前記窒化物半導体層の貫通刃状転位密度が $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 以下であることを特徴とする窒化物半導体基板。

【請求項 8】

請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の窒化物半導体基板を製造する方法において、前記窒化物半導体層をハイドライド気相成長法を用いて成長させることを特徴とする窒化物半導体基板の製造方法。

【請求項 9】

請求項 8 に記載の窒化物半導体基板の製造方法において、前記窒化物半導体層の原料として用いる窒素化合物ガスの分圧を50 kPa以上とすることを特徴とする窒化物半導体基板の製造方法。

【請求項 10】

請求項 8 又は 9 に記載の窒化物半導体基板の製造方法において、前記窒化物半導体層を異種基板上にエピタキシャル成長させることを特徴とする窒化物半導体基板の製造方法。

【請求項 11】

請求項 10 に記載の窒化物半導体基板の製造方法において、エピタキシャル成長した窒化物半導体層を異種基板から剥離して窒化物半導体の自立基板とすることを特徴とする窒化物半導体基板の製造方法。

【請求項 12】

請求項 8 ～ 11 のいずれかに記載の窒化物半導体基板の製造方法において、前記窒化物半導

体層をエピタキシャル成長させた後、窒素化合物ガスを含有する雰囲気中で熱処理することを特徴とする窒化物半導体基板の製造方法。

【請求項 1 3】

請求項12に記載の窒化物半導体基板の製造方法において、4 MPa以上の圧力下で熱処理することを特徴とする窒化物半導体基板の製造方法。

【請求項 1 4】

請求項12又は13に記載の窒化物半導体基板の製造方法において、熱処理温度が400～1200℃であることを特徴とする窒化物半導体基板の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】窒化物半導体基板及びその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は質量密度が高く欠陥密度が低い窒化物系化合物半導体基板及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

窒化ガリウム (GaN)、窒化インジウムガリウム (InGaN)、窒化ガリウムアルミニウム (AlGaIn) 等のGaN系化合物半導体は、青色発光ダイオード(LED)やレーザーダイオード(LD)用の材料として脚光を浴びている。特にGaN系化合物半導体は耐熱性や耐環境性が良いため、その特徴を活かし、電子デバイス用素子への応用開発が行われている。

【0003】

現在広く実用化されているGaN成長用の基板はサファイア基板である。GaNの製造方法としては、一般に単結晶サファイア基板の上に有機金属気相成長法(MOVPE法)等でGaNをエピタキシャル成長させる方法が用いられている。

【0004】

しかしながら、サファイア基板はGaNと格子定数が異なるため、サファイア基板上に直接GaNを成長させるのではGaNの単結晶膜を成長させることができない。このため、特開平4-297023号(特許文献1)はサファイア基板上に一旦低温でAlNやGaNのバッファ層を成長させ、この低温成長バッファ層で格子の歪みを緩和させてからその上にGaNを成長させる方法を開示している。低温成長窒化物層をバッファ層として用いることにより、GaNの単結晶エピタキシャル成長が可能になった。しかし、この方法でも基板と結晶の格子のずれは解消できず、GaNは無数の欠陥を有している。この欠陥は、GaN系レーザーダイオード(LD)を作製する上で障害となることが予想される。

【0005】

以上のような理由からGaN自立基板の開発が望まれている。SiやGaAsのように融液から大型のインゴットを引き上げることによりGaNを成長させるのが困難なため、GaNの成長には、超高温高压法(S. Porowski及びI. Grzegoty, J. Crystal Growth, 1997年, 第178巻, 174頁)、フラックス法(H. Yamanera等, Chem. Mater., 1997年, 第9巻, 413頁)、ハイドライド気相成長法(HVPE法、H. P. Maruska及びJ. J. Tietjen, Appl. Phys. Lett., 1969年, 第15巻, 327頁)等が試みられている。

【0006】

しかしながら、上記方法では実用可能な高品質で大型のGaN単結晶は得られない。例えば、超高温高压法は数万気圧及び数千℃の成長条件を必要とするため、結晶の大型化が困難である。このため、現在のところ直径数mm、厚さ数十 μ m程度の結晶しか得られていない。

【0007】

フラックス法は数百気圧及び1000℃程度の条件で結晶成長できるが、直径数mm、厚さ数十 μ m程度の結晶しか得られていない。フラックス法の場合、窒素抜けやNa、Ca等のフラックスが結晶中に混入する問題がある。また成長初期の核発生の制御が困難なため多結晶の混入が起りやすい。

【0008】

HVPE法では直径2インチ程度の結晶が開発されている。しかし、気相反応の激しい成長条件のため、生じた多結晶等の異物が結晶中に取り込まれやすく、結晶性は十分とはいえない。また成長条件によっては窒素抜けが顕著に起こり、本来透明である結晶が着色することがある。

【0009】

結晶に生じるこれらの欠陥はデバイス作製の際に障害となる恐れがあるため、できるだけ低減することが必要である。特開2003-178984号(特許文献2)は、サファイア基板上

にGaN層及びチタン膜を形成し、水素ガス又は水素含有化合物を含む雰囲気中で基板を熱処理してGaN層中に空隙を形成した後、さらにGaN層を形成する方法を開示している。この方法では、X線回折のロックングカーブの半値幅を結晶性の指標として、欠陥密度の低減を図っている。しかし、透過電子顕微鏡（TEM）、X線回折（XRD）等の既存の評価方法は結晶性を極めて局所的に評価するため、実際の結晶成長で得られる大面積の結晶を全体にわたって評価することは困難である。このため、これまで結晶基板の特性改善は困難であった。

【0010】

【特許文献1】特開平4-297023号公報

【特許文献2】特開2003-178984号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

従って本発明の目的は、欠陥密度を低減した高品質な窒化物半導体基板及びその製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者らは、(a) 大面積にわたる結晶欠陥(不純物、窒素抜け、多結晶、ボイド等)の程度が結晶の質量密度又はその分布を見ればわかることに着目し、質量密度を指標としてそれを所望のレベル以下に抑えることにより、欠陥の少ない高品質な窒化物半導体結晶が得られること、(b) 高い質量密度を得るためには、窒素化合物ガスの分圧を十分に高く保って窒化物半導体の成長を行えば良いこと、及び(c) 窒化物半導体成長後に窒素化合物ガス雰囲気中で熱処理を施すことにより、窒化物半導体の質量密度をさらに高めることができることを発見し、本発明に想到した。

【0013】

すなわち、本発明の窒化物半導体基板は10 mm以上の直径を有し、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$) により表される基本組成を有する窒化物半導体層からなる単層構造か、前記窒化物半導体層を含む複層構造を有し、前記窒化物半導体層の質量密度が、下記一般式(1)：

【数1】

$$\rho(x) = \frac{4(M_x + M_N)}{\sqrt{3}a_x^2 c_x N_a} \cdots (1)$$

($a_x = a_{\text{GaN}} + (a_{\text{AlN}} - a_{\text{GaN}})x$ であり (a_{GaN} はGaNのa軸長を表し、 a_{AlN} はAlNのa軸長を表す。)、 $c_x = c_{\text{GaN}} + (c_{\text{AlN}} - c_{\text{GaN}})x$ であり (c_{GaN} はGaNのc軸長を表し、 c_{AlN} はAlNのc軸長を表す。)、 $M_x = M_{\text{Ga}} + (M_{\text{Al}} - M_{\text{Ga}})x$ であり (M_{Ga} はGaの原子量を表し、 M_{Al} はAlの原子量を表す。)、 M_N は窒素の原子量を表し、 N_a はアボガドロ数を表す。) により表される質量密度の理論値 $\rho(x)$ の98%以上であることを特徴とする。

【0014】

本発明の窒化物半導体基板は、前記窒化物半導体層からなる自立した基板であるのが好ましい。その場合、窒化物半導体層の厚さは200 μm 以上であるのが好ましい。前記質量密度の分布は、面内で $\pm 0.1\%$ 以内であるのが好ましく、厚さ方向で $\pm 0.2\%$ 以内であるのが好ましい。

【0015】

前記窒化物半導体層は単結晶であるのが好ましい。窒化物半導体層の貫通刃状転位密度は $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 以下であるのが好ましい。

【0016】

上記の窒化物半導体基板は、前記窒化物半導体層をハイドライド気相成長法を用いて成長させることにより製造するのが好ましい。その場合、前記窒化物半導体層の原料として用いる窒素化合物ガスの分圧を50 kPa以上とするのが好ましい。前記窒化物半導体層をエ

ピタキシャル成長させた後、窒素化合物ガスを含む雰囲気中で熱処理するのが好ましい。熱処理を4 MPa以上の圧力下で行うのが好ましい。また熱処理温度を400～1200℃とするのが好ましい。

【0017】

前記窒化物半導体層はサファイア等の異種基板上にエピタキシャル成長させるのが好ましい。エピタキシャル成長した窒化物半導体層を異種基板から剥離することにより、窒化物半導体の自立基板が得られる。

【発明の効果】

【0018】

本発明の窒化物半導体基板は、GaN系又はAlGaN系のデバイス用の基板として広く用いることができる。本発明により得られる欠陥密度の低い良質なGaN系又はAlGaN系の結晶は、特に信頼性の高い高性能なレーザダイオード用の基板に好適である。

【0019】

また本発明の方法により、HVPE法で窒化物半導体を成長させる際に窒素化合物ガス分圧を50 kPa以上とすることによって、質量密度が高く結晶品質の高い窒化物半導体基板を得ることができる。さらに、窒化物半導体結晶の成長後に高圧の窒素化合物ガス中でアニールすることにより、さらに結晶性を向上させることが可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

[1] 窒化物半導体基板

本発明の窒化物半導体基板は、一般式： $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$) により表される基本組成を有するIII-V族窒化物系半導体層を有する。 $x=0$ の場合、GaNとなる。AlGaN系半導体としてはGaNが特に好ましい。

【0021】

上記基本組成を有する窒化物半導体は必要に応じてインジウム等の元素を含有しても良い。またMg, Si, O等をドーピングしても良い。

【0022】

本発明の窒化物半導体基板は10 mm以上の直径を有する。基板の直径を10 mm以上とすることにより、基板上にエピタキシャル層を成長させる際に周辺部の影響を受けない部分を十分に確保できるとともに、LD等の製造コストを低減することができる。

【0023】

本発明の窒化物半導体層の質量密度は、下記一般式(1)：

【数2】

$$\rho(x) = \frac{4(M_x + M_N)}{\sqrt{3}a_x^2 c_x N_a} \cdots (1)$$

($a_x = a_{\text{GaN}} + (a_{\text{AlN}} - a_{\text{GaN}})x$ であり (a_{GaN} はGaNのa軸長を表し、 a_{AlN} はAlNのa軸長を表す。)、 $c_x = c_{\text{GaN}} + (c_{\text{AlN}} - c_{\text{GaN}})x$ であり (c_{GaN} はGaNのc軸長を表し、 c_{AlN} はAlNのc軸長を表す。)、 $M_x = M_{\text{Ga}} + (M_{\text{Al}} - M_{\text{Ga}})x$ であり (M_{Ga} はGaの原子量を表し、 M_{Al} はAlの原子量を表す。)、 M_N は窒素の原子量を表し、 N_a はアボガドロ数を表す。) により表される質量密度の理論値 $\rho(x)$ の98%以上である。

【0024】

窒化物結晶の質量密度は、クラック、ボイド、窒素空孔等が存在すると低下する。窒化物結晶が大きなバーガスベクトルを有する螺旋転位を含む場合も転位の中心がマイクロパイプとなることがあり、窒化物結晶の質量密度は低下する。従って、質量密度が理論値 $\rho(x)$ に近いほど結晶の品質は高いといえる。本発明の窒化物半導体層の質量密度（基板が窒化物半導体層のみからなる場合には基板の質量密度）は、理論値 $\rho(x)$ の98%以上であり、好ましくは99%以上である。質量密度が理論値 $\rho(x)$ の98%未満では、それから得られるLD等のデバイスの信頼性が低くなる。

【0025】

質量密度は、窒化物半導体層の重量及び体積を精密に測定し、重量／体積を計算することにより簡単に求めることができる。従って、大型の結晶でも窒化物半導体層の質量密度の測定は簡単である。窒化物半導体層の体積を 0.1 mg/cm^3 のレベルまで高精度に測定するには、例えばアルキメデス法や音響式体積計（小島，植木，根津，大岩及び石井，「音響式体積計による分銅体積の精密測定（1）」，第35回計測自動制御学会学術講演会予稿集，1996年，613～614頁）を用いれば良い。これらの体積測定法を用いれば、例えばGaNにおける僅か0.1%の窒素抜けも、約 1 mg/cm^3 の質量密度の変化として検出することができる。また窒化物半導体層の質量密度の分布を求める場合、窒化物半導体結晶を所望の領域に分割し、各領域の小片の質量密度を上記方法により求めれば良い。

【0026】

質量密度の分布（ばらつき）は、窒化物半導体層の面内で $\pm 0.1\%$ 以内であるのが好ましい。質量密度の面内分布は、例えば窒化物半導体層の表面部分（例えば深さ $200 \mu\text{m}$ までの部分）を複数の小片に分割し、それぞれの小片の質量密度を求めることにより得られる。窒化物半導体層の質量密度の面内分布が $\pm 0.1\%$ 超であると、その基板上に形成したLD等のデバイスの特性のばらつきが大きくなりすぎる。

【0027】

質量密度の分布はまた、窒化物半導体層の厚さ方向で $\pm 0.2\%$ 以内であるのが好ましい。厚さ方向の質量密度分布は、例えば窒化物半導体層を厚さ方向に複数の小片に分割し、それぞれの小片の質量密度を求めることにより得られる。窒化物半導体層の質量密度分布が厚さ方向で $\pm 0.2\%$ 超であると、窒化物半導体基板上にエピタキシャル層を成長させる際に加熱により基板に反りが発生し、基板の温度分布にばらつきが生じるおそれがある。

【0028】

本発明の窒化物半導体基板は、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ と異なる基板（サファイア等）上に $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 系半導体結晶をヘテロエピタキシャル成長させた後、異種基板を除去することにより得られる自立基板であるのが好ましい。このようにして得られる自立基板は、昇華法、フラックス法等の他の製造方法で得られる基板に比べ、大口径で十分な厚さを有する。ここで「自立基板」とは、自らの形状を保持できるだけでなく、ハンドリングに不都合が生じない程度の強度を有する基板をいう。このような強度を有するためには、自立基板の厚さを $200 \mu\text{m}$ 以上とするのが好ましい。自立基板の厚さの上限は特に限定されないが、 1 mm 程度とするのが好ましい。

【0029】

本発明の窒化物半導体基板は自立基板に限られず、サファイア等の異種基板上に上記窒化物半導体層が形成された基板であってもよい。

【0030】

窒化物半導体の自立基板を作製する方法としては、特許文献2に記載されているボイド形成剥離(VAS)法を用いるのが好ましい。VAS法は、サファイア等の基材上にGaN層が設けられた下地基板に網目構造のTiN薄膜を介してGaN層を成長させることにより、TiN薄膜とGaN層との境界にボイドを形成させる方法である。ボイドによりGaN基板の剥離が容易であるのみならず、GaN基板の低転位化が達成される。

【0031】

本発明の窒化物半導体層は高い結晶性を有するのが好ましい。このため、二結晶法X線回折のロッキングカーブの半値幅は250秒以下であるのが好ましい。窒化物半導体層は六方晶系結晶及び立方晶系結晶のいずれでも良いが、六方晶系結晶の方が好ましい。六方晶系のIII-V族窒化物($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$)系半導体結晶は立方晶系の結晶に比べ安定であるため、結晶性の高いIII-V族窒化物($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$)系半導体結晶のエピタキシャル層を厚く形成することが可能であり、デバイスを作製する際の自由度を高くすることができる。

【0032】

窒化物半導体層の貫通刃状転位密度は $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 以下であるのが好ましい。貫通刃状転位は質量密度に反映されにくいため、質量密度が高くても貫通刃状転位が多いことがあ

る。貫通刃状転位密度が $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 超であるとデバイス特性に悪影響を与えることがある。

【0033】

[2] 窒化物半導体基板の製造方法

窒化物半導体層を成長させる手段として、ハイドライド気相成長 (HVPE) 法を用いるのが望ましい。HVPE法による窒化物半導体層の成長において、図1に示すようにアンモニア等の窒素を含む原料ガス (窒素化合物ガス) の分圧を50 kPa以上とすることにより、結晶品質を大幅に改善することができる。窒素化合物ガスの分圧が50 kPa未満であると窒素抜けが顕著になり、結晶品質が低下する。さらに、図2に示すように窒化物半導体層の成長後に、窒素化合物ガスを含む雰囲気中で熱処理を施すことにより基板の結晶性を一層向上させることが可能である。この熱処理は通常アンモニア雰囲気中で行うので、アンモニアアニールと呼ぶことができる。熱処理は加圧下で行うのが好ましく、具体的には4 MPa以上で行うのが好ましく、特に5 MPa以上で行うのが好ましい。熱処理雰囲気の圧力が4 MPa未満では、窒化物半導体層の質量密度が余り増大せず、逆に窒素抜けが増加するおそれがある。

【0034】

熱処理温度は400~1200℃であるのが好ましい。熱処理温度が400℃未満では窒素化合物分子の活性が低く、窒化物半導体層の窒素空孔が埋まらないので、窒化物半導体層の質量密度を増大させることができない。また熱処理温度が1200℃超では窒化物半導体結晶中の窒素の解離圧が高すぎて、窒素空孔を増大させてしまう。窒素化合物ガスの分解を促進するため、窒化物半導体層の成長後の熱処理にプラズマや触媒を用いることも可能である。

【0035】

窒化物半導体基板は、基板表面に最も近い低指数面が六方晶系のC面であるのが好ましい。III-V族窒化物系半導体結晶はC軸配向性の強い結晶であるため、基板上にIII-V族窒化物系半導体結晶を成長させる際に結晶性を高くすることが可能である。もちろんC面以外の面、例えばA面やR面であってもよい。

【0036】

サファイア等の異種基板上にIII-V族窒化物をエピタキシャル成長させる場合、C軸方向にIII族-V族-III族-V族・・・と成長するので、III-V族窒化物系半導体結晶のC面は強い極性を有し、窒化物半導体層のみからなるC面基板は表裏がIII族面とIV族面に分かれる。III族面はIV族面に比べて化学的、機械的及び熱的に安定であるため、エピタキシャル成長及びその後のデバイス作製プロセスにおいて歩留まりを高く保つことができる。従って、本発明では窒化物半導体のみからなる基板の表面をIII族面とし、裏面をIV族面とするのが好ましい。裏面をIV族面とすると、LEDチップやLDチップの作製プロセスのように最終的に下地基板を薄くしてデバイスを作製する場合に裏面の研磨が容易になるという利点がある。なお窒化物半導体基板が異種基板上に窒化物半導体層を形成したままの構造である場合、勿論基板表面はIII族面とするのが好ましい。

【0037】

窒化物半導体基板は、表面を鏡面研磨するのが望ましい。結晶軸の傾きのない理想的な結晶基板であっても、表面に凹凸のある基板上にエピタキシャル成長を行うのでは、得られる結晶は下地表面の凹凸を反映した凹凸のある表面を有し、デバイス作製プロセス、特にフォトリソグラフィ工程で素子形成歩留まりを大きく下げる結果となる。

【0038】

窒化物半導体基板の裏面も平坦に研磨加工するのが望ましい。窒化物半導体 (GaN、AlGaN) の自立基板は、異種の下地基板にヘテロエピタキシャル成長させた後、下地基板を剥離して得られる。このため、剥離したままの基板の裏面は梨地状に荒れていたり、下地基板の一部が付着していたりすることが多い。また基板の反りに起因して、平坦でないこともある。これらは基板上にヘテロエピタキシャル層を成長させる際に、基板の温度分布の不均一を生じる原因となり、その結果、ヘテロエピタキシャル層の均一性が低下したり、再現性が悪化したりする。

【0039】

本発明の窒化物半導体基板の製造方法は、GaN又はAlGaNの基板に限られず、窒化ガリウムインジウム等、他の元素を含有する三元混晶の単結晶自立基板の製造や、Mg等をドーピングしたp型GaN基板の製造に適用することもできる。

【実施例】

【0040】

本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

【0041】

実施例 1

直径2インチのサファイア基板上に、有機金属気相成長(MOVPE)法を用いて厚さ300 nmのGaN膜を形成した。GaN膜の上にTiを20 nmの厚さに真空蒸着した後、H₂とNH₃の混合雰囲気中で1000℃、30分間熱処理を行った。熱処理した基板をHVPE炉に入れ、GaNを厚さ500 μmに成長させた。GaNの原料としてGaCl₃及びNH₃を用い、GaCl₃分圧を10 kPaとし、NH₃分圧を図1に示すように20~160 kPaの範囲で変動させた。得られたGaN層はサファイア基板から自然に剥離した。得られたGaNの板の両面を鏡面研磨し、直径2インチ、厚さ330 μmの透明なGaN自立基板を得た。

【0042】

得られたGaN自立基板の質量密度をアルキメデス法によって測定したところ、図1に示すように、20~160 kPaのNH₃分圧の範囲で5.920~6.034 g/cm³ (理論値 $\rho(x)$ の約98~99.5%) であった。NH₃分圧の上昇による質量密度の増大効果は約100 kPaでほぼ飽和し、具体的には100 kPaのとき質量密度は6.031 g/cm³ (理論値 $\rho(x)$ の約99.5%) とほぼ100%近かった。この結晶の貫通刃状転位密度をTEMを用いて測定したところ、 $4.0 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ と低い値を示した。

【0043】

以上の通り、質量密度及び貫通刃状転位密度が低く、かつGaN結晶が透明であることから、得られたGaN自立基板は著しく低い窒素空孔密度を有することが分かる。従って、質量密度が結晶性の指標として有効であることが分る。

【0044】

実施例 2

実施例1で得られた質量密度が6.031 g/cm³のGaN自立基板を高圧容器に封入し、NH₃雰囲気中、800℃で96時間熱処理を行った。その際、図2に示すように圧力を2~10 MPaに変動させた。炉から取り出したGaN自立基板の質量密度をアルキメデス法によって測定したところ、5.950~6.090 g/cm³ (理論値 $\rho(x)$ の約98~100%) であった。結果を図2に示す。本実施例の場合、熱処理による質量密度の増大効果は圧力が4 MPaより大きいときに得られ、約8 MPaでほぼ飽和することがわかる。具体的には8 MPaのとき質量密度は6.085 g/cm³ (理論値 $\rho(x)$ の約99.9%) となりほぼ100%近かった。

【0045】

8 MPaで熱処理したGaN自立基板から、図3に示すように、直径に沿って5 mm角の薄片を切り出した。中央の薄片の中心は基板表面の中心Oと一致し、他の薄片は中央の薄片の両側に直径に沿っていた。音響式体積計によって測定した各薄片の体積から、各薄片の質量密度を求め、それらからGaN自立基板の質量密度の面内分布を求めた。結果を図4に示す。図4において、基板表面の中心Oからの距離xは中心Oと各薄片の中心との距離を表す。図4から明らかなように、GaN自立基板の質量密度の面内分布は $6.085 \pm 0.005 \text{ g/cm}^3$ ($\pm 0.082\%$) であり、基板の中心に近いほど質量密度は大きかった。

【0046】

また図5に示すように、5 mm角の中央の薄片1から、厚さ方向の基板中心O'と一致する中心を有する厚さ100 μmの薄片11を切り出し、かつ表面部からも同じ厚さの薄片12を切り出した。各薄片11, 12の質量密度を上記と同じ方法により求めたところ、厚さ方向の質量密度分布は $6.085 \pm 0.010 \text{ g/cm}^3$ ($\pm 0.16\%$) であった。

【0047】

以上の結果から、本発明のGaN自立基板は面内及び厚さ方向のいずれにおいても質量密度の均一性が高く、従って品質が均一であることが分る。

【0048】

比較例 1

直径2インチのサファイア基板に有機金属気相成長(MOVPE)法を用いて厚さ300 nmのGa₂O₃膜を形成した。これをHVPE炉に入れ、厚さ300 μmのGa₂O₃を成長させた。その際、原料としてGaCl₃及びNH₃を用い、GaCl₃分圧を10 kPa、NH₃分圧を30 kPaとした。得られた厚さ330 μmのGa₂O₃層を、レーザ剥離法 (M. K. Kelly, O. Ambacher, R. Dimitrov, R. Handschuh and M. Stutzmann, Phys. Status Solidi (a), 1997年, 第159巻, R3) を用いて、サファイア基板から剥離した。剥離の際にGa₂O₃層にクラックが生じたが、最大で15 mm角程度のGa₂O₃基板が得られた。

【0049】

得られたGa₂O₃自立基板の質量密度をアルキメデス法によって測定したところ、5.909 g/cm³ (理論値 ρ(x) の約97%) であった。TEMを用いてこの結晶の貫通刃状転位密度を測定したところ、 $5.5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ と高い値を示した。この結晶はうっすらと灰色がかっており、窒素空孔を高密度に含んでいると考えられる。

【図面の簡単な説明】

【0050】

【図1】 実施例1において窒化物半導体層成長時のNH₃分圧と得られた窒化物半導体層の質量密度との関係を示すグラフである。

【図2】 実施例2において熱処理時の圧力と熱処理後の窒化物半導体層の質量密度との関係を示すグラフである。

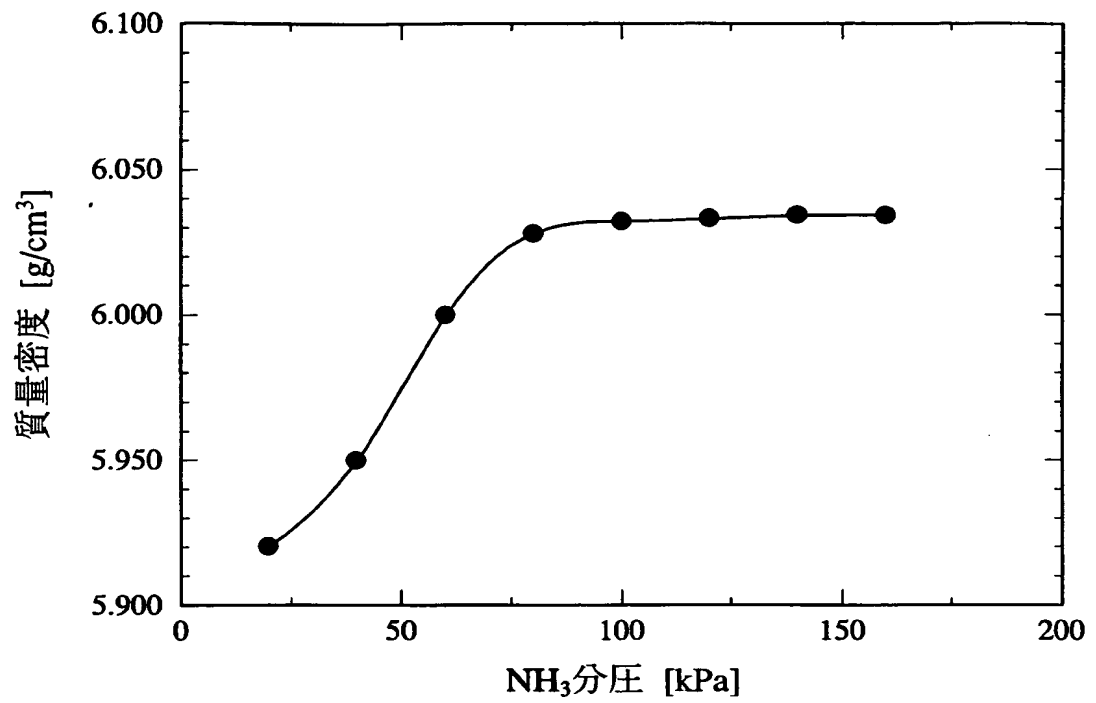
【図3】 窒化物半導体基板の質量密度の面内分布を求めるために、基板から小片を切り出す仕方を示す概略図である。

【図4】 実施例2の窒化物半導体基板の質量密度の面内分布を示すグラフである。

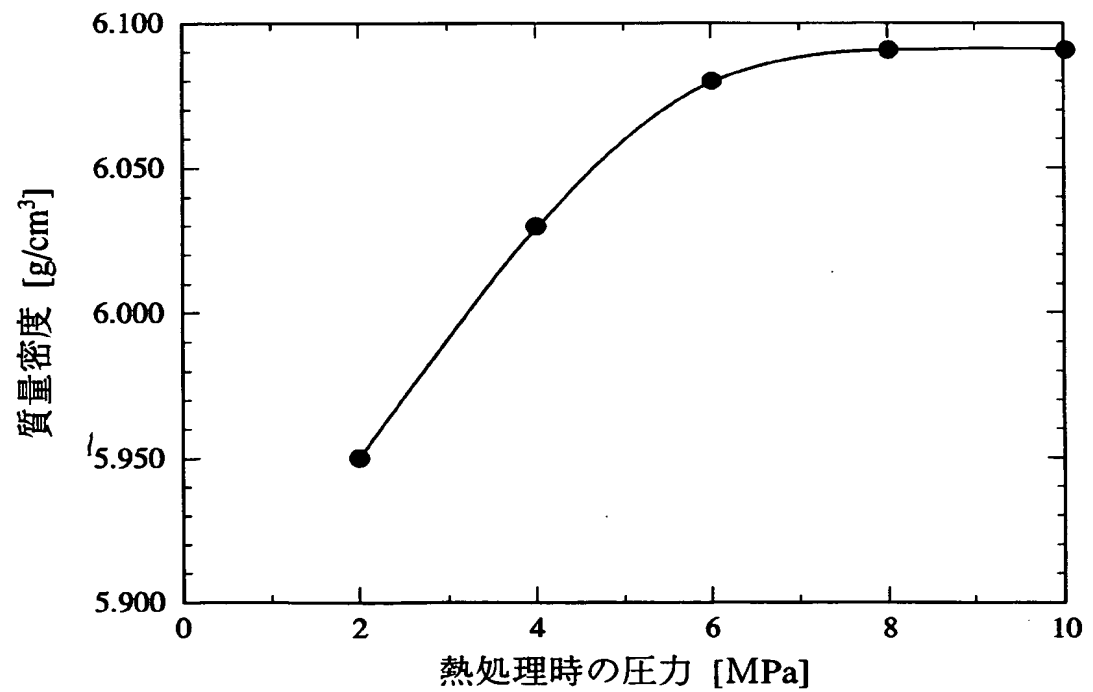
【図5】 窒化物半導体基板の質量密度の厚さ方向における分布を求めるために、面内分布測定用小片から厚さ方向分布測定用小片を切り出す仕方を示す概略図である。

【書類名】 図面

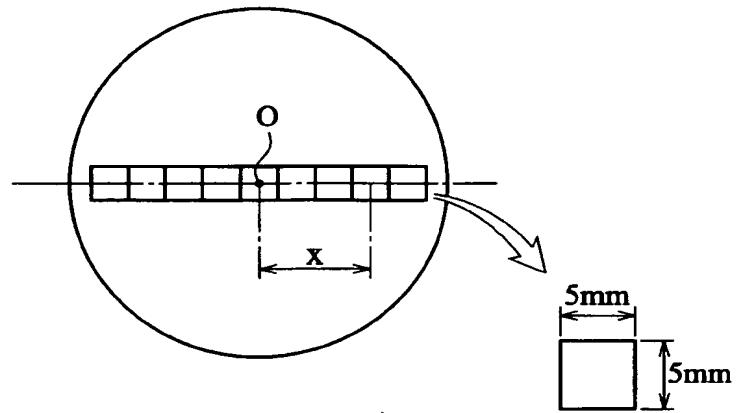
【図 1】



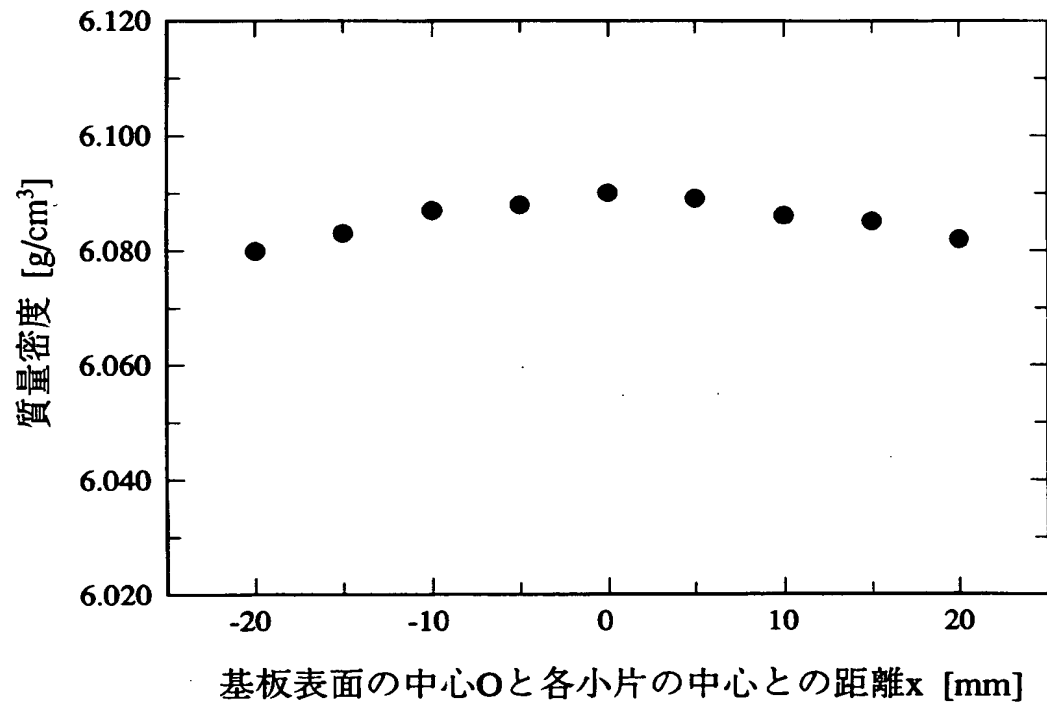
【図 2】



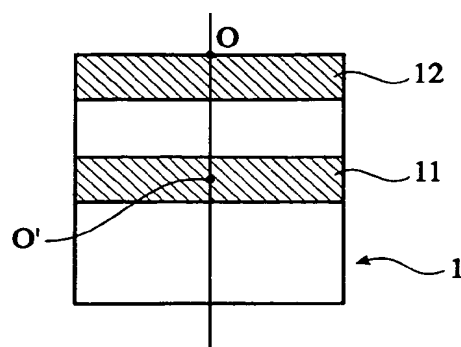
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 結晶成長において発生する欠陥を低減した高品質な窒化物半導体基板及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明の窒化物半導体基板は10 mm以上の直径を有し、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$) により表される基本組成を有する窒化物半導体層からなる単層構造か、前記窒化物半導体層を含む複層構造を有し、前記窒化物半導体層の質量密度が、下記一般式(1)：

【数 1】

$$\rho(x) = \frac{4(M_x + M_N)}{\sqrt{3}a_x^2 c_x N_a} \cdots (1)$$

($a_x = a_{\text{GaN}} + (a_{\text{AlN}} - a_{\text{GaN}})x$ であり (a_{GaN} はGaNのa軸長を表し、 a_{AlN} はAlNのa軸長を表す。)、 $c_x = c_{\text{GaN}} + (c_{\text{AlN}} - c_{\text{GaN}})x$ であり (c_{GaN} はGaNのc軸長を表し、 c_{AlN} はAlNのc軸長を表す。)、 $M_x = M_{\text{Ga}} + (M_{\text{Al}} - M_{\text{Ga}})x$ であり (M_{Ga} はGaの原子量を表し、 M_{Al} はAlの原子量を表す。)、 M_N は窒素の原子量を表し、 N_a はアボガドロ数を表す。) により表される質量密度の理論値 $\rho(x)$ の98%以上であることを特徴とする。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 8 5 3 9 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 1 2 0]

1. 変更年月日	1 9 9 9 年 1 1 月 2 6 日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都千代田区大手町一丁目 6 番 1 号
氏 名	日立電線株式会社